

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

G03G 9/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99111474.4

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246659A

[22]申请日 1999.6.25 [21]申请号 99111474.4

[30]优先权

[32]1998.6.25 [33]JP [31]178545/98

[32]1998.8.7 [33]JP [31]223940/98

[32]1998.8.7 [33]JP [31]223941/98

[32]1998.8.7 [33]JP [31]223942/98

[32]1998.8.20 [33]JP [31]233948/98

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 汤浅安仁 广国典昭 前田正寿

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 8 页 说明书 53 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 调色剂及其制造方法

[57]摘要

提供含有粘合树脂、着色剂和碘值是 25 以下皂化值是 30—300 范围的酯系蜡(例如选自 C<sub>20</sub>—C<sub>22</sub>三酸甘油酯衍生物和霍霍巴油衍生物中的至少一种的化合物)的调色剂及其制造方法,以及含有二氧化硅微粉末的调色剂及其上述方法,二氧化硅微粉末中的具有利用有机溶剂萃取的聚二甲基硅氧烷骨架的成分在上述二氧化硅微粉末中的含量是 2.5 重量%以下。利用该调色剂,能够使长期使用下的调色剂的带电性、流动性稳定,能不使感光体或转印媒体成膜。并且能够满足良好的定影性和耐印刷性,能够再现性良好地得到实现良好的废调色剂再循环性和转印效率。

专利文献出版社出版

09.07.00

## 权 利 要 求 书

1.一种含有粘合树脂、着色剂和碘值是 25 以下、皂化值是 30~300 范围的酯系蜡的调色剂。

5 2.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,相对 100 重量份数粘合树脂,着色剂是 1~10 重量份数的范围,酯系蜡是 0.1~10 重量份数的范围。

3.权利要求 2 所述的调色剂,其特征在于,相对 100 重量份数粘合树脂,着色剂是 3~8 重量份数的范围,酯系蜡是 0.5~8 重量份数的范围。

10 4.权利要求 1 所述的调色剂,其中还含有以不饱和羧酸进行接枝改性的酸价是 6~200mgKOH/g 范围的聚烯烃蜡。

5.权利要求 4 所述的调色剂,其特征在于,相对 100 重量份数粘合树脂,聚烯烃蜡是 0.1~10 重量份数的范围。

6.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,酯系蜡按照 DSC 法的熔点是 50~100℃的范围。

15 7.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,在酯系蜡的熔点以上的温度的容积增加率是 2~30%。

8.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,在酯系蜡的 220℃的加热减量是 8 重量%以下。

20 9.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,粘合树脂是在溶液中添加酯系蜡,进行脱溶剂而得到的树脂。

10.权利要求 1 所述的调色剂,其特征在于,酯系蜡是选自  $C_{20}\sim C_{22}$  三酸甘油酯衍生物和霍霍巴油衍生物中的至少一种物质。

25 11.权利要求 10 所述的调色剂,其特征在于,霍霍巴油衍生物是选自霍霍巴油脂肪酸、霍霍巴油脂肪酸的金属盐、霍霍巴油脂肪酸酯、氢化霍霍巴油、霍霍巴油酰胺、高霍霍巴油酰胺、霍霍巴油三酯、环氧化霍霍巴油的马来酸衍生物和霍霍巴油脂肪酸多元醇酯的异氰酸酯聚合物组成的组中的至少一种。

12.权利要求 11 所述的调色剂,其特征在于,霍霍巴油三酯是通过将霍霍巴油环氧化,水合开环后进行酰化而得到的霍霍巴油三酯。

30 13.权利要求 11 所述的调色剂,其特征在于,霍霍巴油脂肪酸的金属盐是选自钠、钾、钙、镁、钡、锌、铅、锰、铁、镍、钴和铝中的至少一种的金属

00.07.30

酸系单体共同与具有在上述式(化2)中表示的长链烷基的(甲基)丙烯酸系的单体进行共聚的粘合树脂。以此显著地提高定影助剂的分散性,使定影性、耐印刷性达到佳化,同时对带电的稳定性、高温低湿下的带电上升,或者使在高湿下的二成分显像中的载体和调色剂的混合比例一定化的调色剂浓度控制不良等的环境问题有抑制效果。相对100重量份数粘合树脂,添加0.01~8重量份数。如果少,就得不到效果,若过多,就降低树脂的耐久性。

在本发明中作为这样的粘合树脂,适合使用苯乙烯系、(甲基)丙烯酸系单体共同与具有在上述式(化3)中表示的氨基的(甲基)丙烯酸系的单体进行共聚的粘合树脂。例如是具有(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丁氨基乙酯等的氨基的乙烯基系单体。以此抑制含有定影助剂的调色剂的高温低湿下的过带电,谋求带电的稳定化,得到图像质量的稳定性。不仅对正带电性,而且对负带电性调色剂也是有效的。相对100粘合树脂,添加0.01~5重量份数。如果少,就得不到效果,若过多,就降低耐湿性。

作为聚合物的制造方法,可以使用整体聚合、块状聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合等公知的聚合方法。进行整体聚合直至聚合率为30~90重量%时,接着添加溶剂和聚合引发剂,采用溶液聚合继续继续进行反应的方法等也是令人满意的。

在本发明中,为了使调色剂适应广泛范围的显像过程速度(140mm/s~480mm/s),不仅通过提高上述混炼时的添加剂的分散性来提高调色剂的定影性和带电性,而且提高利用粘合树脂的热熔融向纸的浸透力、提高调色剂定影图像表面的光滑性以及为了提高耐印刷性而要具有适度的粘弹性都是必要的。为了提高向纸的浸透力、提高耐印刷性,最好将粘合树脂的低分子量聚合物成分和高分子量聚合物成分中的各自组成和玻璃转变点及分子量作特殊规定。

作为粘合树脂全体,以重均分子量 $M_w$ 是10万~60万,重均分子量 $M_w$ 和数均分子量 $M_n$ 的比 $M_w/M_n$ 是50~100,Z平均分子量 $M_z$ 和数均分子量 $M_n$ 的比 $M_z/M_n$ 是350~1200,按照高化式流速测定器测定的1/2流出温度(以下称为软化点)是100~145℃为佳。

进而,更好是重均分子量 $M_w$ 是12万~45万,重均分子量 $M_w$ 和数均分子量 $M_n$ 的比 $M_w/M_n$ 是60~95,Z平均分子量 $M_z$ 和数均分子量 $M_n$ 的比 $M_z/M_n$

000700

是 500~1100, 软化点是 105~135°C。最好的是重均分子量  $M_w$  是 15 万~45 万, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n$  是 70~95, Z 平均分子量  $M_z$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_z/M_n$  是 600~1100, 软化点是 110~135°C。为了更提高定影性和制造阶段中的粉碎时的粉碎性, 粘合树脂最好含有 50~95 重量%的苯乙烯系成分。并且粘合树脂按照流速测定器测定的流出开始温度较好是 80~120°C 的范围, 更好是 85~110°C 的范围, 最好是 85~100°C 的范围。

$M_w$  小于 10 万、 $M_w/M_n$  小于 50、 $M_z/M_n$  小于 350、软化点低于 100°C、流出开始温度低于 80°C 时, 难以加上混炼时的剪断力, 降低定影助剂的分散性, 同时恶化低速时的耐印刷性。 $M_w$  超过 60 万、 $M_w/M_n$  超过 100、 $M_z/M_n$  超过 1200、软化点超过 145°C、流出开始温度超过 120°C 时, 恶化高速时的定影性, 恶化粉碎性。

Z 平均分子量表示最高分子量侧的嵌入部分中的分子量的大小和量, 在添加了定影助剂的调色剂特性中给予大的影响。 $M_z$  越大, 越增大树脂强度, 热熔融混炼时的粘度越增大, 越显著提高分散性。在能够抑制发白、调色剂飞散的同时, 得到能够抑制高温低湿下、高湿下的环境变动的效果。所谓使  $M_z/M_n$  大, 是宽广地扩大至超高分子量领域, 混炼时的熔融性好, 提高熔融粘度。

分子量是按照以数种单分散聚苯乙烯作为标准试样的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的值。装置是东ソー公司制造 (HPLC8020 系列), 色谱柱是 TSK GEL G5000 HHR+G3000HHR (7.8mm 直径-30cm×2), 洗提液为 THF (四氢呋喃), 流量为 1.0mL/min, 注入量为 50 $\mu$ L, 检测器是 RI, 在测定温度 40°C 进行。测定条件是对象试料的分子量分布由数种单分散聚苯乙烯标准试料得到的测量线上的分子量的对数和计算数成为直线范围内所包括的条件。

另外, 粘合树脂的软化点, 使用岛津制作所的フローテスタ (CFT500), 一边以升温速度 6°C/min 加热 1cm<sup>3</sup> 的试料, 一边利用柱塞施加 20Kg/cm<sup>2</sup> 的载荷, 从直径 1mm 的喷嘴挤出, 从该柱塞的下降量和升温温度特性的关系, 以该特性线的高度作为 h 时, 以相对 h/2 的温度作为软化点 ( $T_m$ ), 以挤出时的流出开始时的温度作为流出开始温度 ( $T_i$ )。

按照 DSC 法的吸热峰的熔点, 使用岛津制作所的示差热量分析计 DSC-50, 以 5°C/min 升温至 200°C, 保温 5 分钟, 此后急冷至 10°C, 然后放置 15 分钟, 此后以 5°C/min 升温, 从吸热 (熔解) 峰求出。投入单元中的试料量达

99:07:30

到10mg±2mg。

另外，本发明的调色剂，在粘合树脂中预先内添加定影助剂。通常，在预备混合工序中粘合树脂、着色剂、静电抑制剂等同时和上述定影助剂进行混合，但为了均匀地混合，需要某种程度的搅拌力，混合机槽内的温度必然上升。由此低熔点的定影助剂发生凝集，产生分散不良。因此通过预先分散在粘合树脂中能够解决该问题。也就是说将粘合树脂溶解在像以下的溶剂中，制成粘合树脂溶液，和定影助剂混合后，在120~250℃使该粘合树脂溶液进行常压脱溶剂或者减压脱溶剂的工序。从防止粘合树脂和定影助剂的热劣化、脱溶剂的效率的观点出发，最好在150~220℃进行。在粘合树脂溶液中添加上述定影助剂，通过脱溶剂，提高粘合树脂和上述定影助剂的相分离被抑制的相溶性。另外，在提高在预备混合工序中发生的上述定影助剂的分散性的同时，也提高着色剂或者其他内添剂的分散性。

进而，上述定影助剂在220℃时的加热减量最好是8重量%以下。加热减量超过8重量%时，在粘合树脂溶液的脱溶剂工序中，脱溶剂不能充分地进行，残留在粘合树脂中。因而使粘合树脂的玻璃转变点大大降低，会损害调色剂的贮藏稳定性。向粘合树脂中的添加量可以全量进行。即使一部分在预备混合时进行添加混合也不介意。相对100重量份数粘合树脂，最好是0.1~10重量份数。若低于0.1重量份数，难以得到分散性提高的效果。若超过10重量份数，脱溶剂的效率就降低，生产率恶化。

在脱溶剂工序中使用的溶剂可举出苯、三醇、二甲苯、环己烷、溶剂石脑油等烃系溶剂，甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、戊醇、环己醇等醇系溶剂，丙酮、甲基·乙基甲酮、甲基·异丁基甲酮、环己酮等酮系溶剂，乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸溶纤剂等酯系溶剂，甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇等醚系溶剂等。

另外，在本例中，粘合树脂适合使用由多元羧酸或者其低级烷基酯和多元醇缩聚得到的聚酯树脂。作为多元羧酸或者低级烷基酯，可例举出丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、六氢化邻苯二甲酸酐等脂肪族二羧酸，马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸等脂肪族不饱和二羧酸，以及邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸，及这些的甲酯、乙酯等。其中以邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸及其低级烷

001730

基酯最佳。

作为多元醇可例举出乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、二丙二醇、双酚 A 环氧乙烷加成物、双酚 A 环氧丙烷加成物等的二醇, 甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷等的三醇, 及这些的混合物。其中新戊二醇、三羟甲基丙烷、双酚 A 环氧乙烷加成物、双酚 A 环氧丙烷加成物最佳。

聚合可以使用公知的缩聚、溶液缩聚等。按照上述缩聚在不损害耐碱载液性和彩色调色剂的色材的颜色下, 能够得到良好的调色剂。

多元羧酸和多元醇的使用比例, 通常按照相对羧基数的羟基数的比例 (OH/COOH) 一般是 0.8~1.4。

另外, 聚酯树脂的酸值最好是 1~100。若小于 1, 定影助剂的分散性就降低。若超过 100, 耐湿性就降低。

该聚酯树脂最好重均分子量  $M_w$  是 1 万~30 万, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n$  是 3~50, Z 平均分子量  $M_z$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_z/M_n$  是 10~800, 按照高化式流速测定器的 1/2 流出温度 (以下称为软化点) 是 80~150℃, 流出开始温度是 80~120℃的范围。

形成 4 色重叠图像的、被定影的彩色过程用调色剂, 从透光性、光泽性出发, 较好是重均分子量  $M_w$  是 1 万~18 万, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n$  是 3~20, Z 平均分子量  $M_z$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_z/M_n$  是 10~300, 软化点是 85~120℃, 流出开始温度是 80~110℃的范围。更好是重均分子量  $M_w$  是 1 万~15 万, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n$  是 3~16, Z 平均分子量  $M_z$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_z/M_n$  是 10~260, 软化点是 90~115℃, 流出开始温度是 85~110℃的范围。最好是重均分子量  $M_w$  是 1 万~10 万, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n$  是 5~12, Z 平均分子量  $M_z$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_z/M_n$  是 14~220, 软化点是 95~115℃, 流出开始温度是 85~105℃的范围。

1 色显像的白黑过程用调色剂, 不必过于考虑透光性、平滑性。但例如在如有必要对应于广范围的显像过程速度 (140mm/s~480mm/s) 的场合等, 不仅通过提高上述混匀时的添加剂的分散性来提高调色剂的定影性和带电性, 而且有必要提高利用粘合树脂的热熔融向纸的浸透力、提高调色剂定影图像的表